Viskosität wässeriger Elektrolytlösungen als Funktion der Konzentration und der Temperatur

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Nic. P. Théodorou
aus Griechenland

1938

Hansadruckerei, Inhaber Hans Schneider jun., München 13, Arcisstr. 6

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548309_0041

Viskosität wässeriger Elektrolytlösungen als Funktion der Konzentration und der Temperatur

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Nic. P. Théodorou

aus Griechenland

1938

Hansadruckerei, Inhaber Hans Schneider jun., München 13, Arcisstr. 61

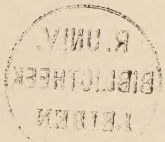
Berichterstatter: Prof. Dr. Walther Gerlach.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität München.

Meinen Eltern gewidmet



EINLEITUNG.

Es ist schon seit Poiseuille[1]) bekannt, daß durch Auflösen eines Salzes in Wasser eine Vergrößerung oder eine Verminderung — je nach der Art und Menge des gelösten Salzes — der Viskosität des Wassers stattfindet. Sprung[2]) ist auf Grund seiner Messungen über Viskosität von $BaCl_2$ = Lösungen verschiedener Konzentrationen bei mehreren Temperaturen zum Schlusse gekommen, daß die mit steigender Konzentration hervortretende Erhöhung der Viskosität bei kleinen Konzentrationen einen nahezu linearen Verlauf zeigt, während bei höheren Konzentrationen eine deutliche Abweichung von der Linearität der Viskosität-Konzentrationskurve auftritt. Arrhenius[3]) bestätigte diese Abweichung und gab zur Wiedergabe dieses Zusammenhanges die Gleichung: $\eta = A^c$.[4])

Sutherland[5]) untersuchte Salzlösungen, deren relative Viskosität kleiner als 1 ist, und versuchte, eine Erklärung für die Verminderung der Viskosität des Wassers durch Auflösen von Salzen (wie Jodide, Bromide, Coloride, Bromate, Chlorate, Nitrate und Thiocyanide von Caesium, Rubidium, Kalium, Ammonium, Thallium und Wasserstoff) zu geben, indem er die Annahme machte, daß solche Salze beim Auflösen in Wasser einen Abbau (Depolymerisation) der vorhandenen Tripelwassermoleküle bewirken und somit eine Verminderung der Viskosität des Wassers verursachen.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **21**, 76 (1847).

[2]) A. Sprung, Pogg. Ann. Phys. Chem. **159**, 1 (1876).

[3]) S. Arrhenius, Z. phys. Chem. **1**, 285 (1887).

[4]) Darin bedeuten η die relative Viskosität der Lösung, d. i. das Verhältnis der Viscosität der Lösung zu der des Wassers bei derselben Temperatur, c die Konzentration der Lösung und **A** eine je nach Art der gelösten Substanz und Höhe der Temperatur empirische Konstante.

[5]) W. Sutherland, Phil. Mag. [5], **50**, 481 (1900).

Grüneisen[6]) hat sich mit der Viskosität wässeriger Lösungen sehr eingehend befaßt, und erkannte zunächst, daß der lineare Zusammenhang zwischen Viskosität und Konzentration nur für nichtelektrolytische Lösungen besteht, während für Lösungen von Elektrolyten, auch bei kleinen Konzentrationen, eine deutliche Abweichung von der Linearität eintritt. Ferner hat Grüneisen gefunden, daß die $(\eta - 1)/c$ gegen c=Kurven aller Elektrolytlösungen bei kleinen Konzentrationen einen merkwürdigen Verlauf zeigen, indem sie zunächst eine negative Neigung haben und mit allmählich steigender Konzentration ein Minimum durchlaufen, um sodann ihre Neigung ins Positive zu wenden. Schließlich versuchte er, eine theoretische Errklärung des gefundenen Viskosität-Konzentrationszusammenhanges auf Grund der elektrolytischen Dissociation zu geben und hat daraus die Gleichung $\eta = 1 + Aic + B(1 - i)c + Cc^2$ abgeleitet.[7])

Im Jahre 1906 hat Einstein[8]) aus hydrodynamischen Prinzipien abgeleitet, daß die Viskosität einer Lösung durch die Gleichung $\eta = 1 + 2{,}5\ V$ ausgedrückt werden könnte, wenn V das Volumen aller zusammen in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen der gelösten Substanz darstellt und diese Teilchen als kugelförmig, ungeladen, inkompressibel und von großen Dimensionen gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels betrachtet werden können. Es ist ohne weiteres klar, daß aus dieser Gleichung ein linearer Zusammenhang zwischen Viskosität und Konzentration hervortritt; allein dies kann nur bei Nichtelektrolytlösungen gelten, wie schon die Ergebnisse der Messungen von Grüneisen zeigten. Finkelstein[9]) hat später versucht, die Einstein'sche Betrachtung auf Lösungen von binären Elektrolyten in polaren Lösungs-

---

[6]) E. Grüneisen, Wiss. Abh. Phys. Techn. R.-Anst. **4**, 153 (1904); 237 (1905).

[7]) Darin bedeuten η die relative Viskosität, **i** den Dissoziationsgrad, **c** die Konzentration, A eine der Reibung zwischen Ionen und Wassermolekülen entsprechende Konstante, **B** eine andere Konstante der Reibung der neutralen Moleküle untereinander und **C** eine dritte der Reibung zwischen Ionen und Molekülen zukommende Konstante.

[8]) A. Einstein, Ann. Phys. [4] **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

[9]) B. Finkelstein, Physik. Z. **31**, 130, 165 (1930).

mittel zu erstrecken und ist zum Schlusse gekommen, daß die elektrische Beeinflussung der Jonen auf das polare Lösungsmittel eine Erhöhung der Viskosität proportional der Konzentration zur Folge hat. Aber auch Finkelstein berücksichtigt nicht die Tatsache, daß es mehrere Salze gibt, die die Viskosität des Wassers erniedrigen, wenn sie darin aufgelöst werden. Schneider[10]) hat den „Grüneisen-Effekt" bestätigt, d. h. er hat auch gefunden, daß bei sehr kleinen Konzentrationen alle Salzlösungen einen negativen Verlauf der $(\eta - 1)/c$ gegen c-Kurven aufweisen. Applebey[11]) hat dieses Ergebnis weiter erforscht und fand, daß es um so stärker ist, je tiefer die Temperatur der Lösung liegt. Ferner versuchte er, eine Erklärung der durch Auflösen von Salzen hervortretenden Aenderung der Viskosität des Wassers zu geben: dafür nahm er an, daß bei der Auflösung eines Salzes in Wasser:

1. eine Depolymerisation der vorhandenen Wassermolekülkomplexe $(H_2O)_2$ — und dadurch eine Viskositätsverminderung und
2. eine Anhäufung von Wassermolekülen um die Salzionen (Hydratation) und dadurch eine Viskositätserhöhung stattfindet.

Bei Salzen, deren Ionen (wie Cs^+, Rb^+, K^+, NH_4^+, I^-, Br^-, NO_3^-) nicht stark hydratisiert sind, ist die dadurch auftretende Erhöhung der Viskosität kleiner als die durch Depolymerisation bewirkte Erniedrigung derselben. Demnach verursachen solche Salze eine Verminderung der Viskosität des Wassers, wenn sie darin aufgelöst werden; dagegen bei Salzlösungen, in welchen die Hydratation stärker als die Depolymerisation in Erscheinung tritt, ist die relative Viskosität größer als 1.

Im gleichen Jahre hat Merton[12]) den „Grüneisen-Effekt" in $CsNO_3$-Lösungen auch erkannt. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen über den Verlauf der Viskosität-Konzentrationskurven bei verschiedenen wässerigen Lösungen versuchte Rabinowich[13]) eine plausible Deutung dieses Verhaltens zu geben; dabei ist es zum Schlusse gekommen, daß es einer weiteren Erforschung bedarf, um

---

[10]) K. Schneider, Dissertation, Rostock (1910).
[11]) M. Applebey, J. Chem. Soc. **97**, 2000 (1910).
[12]) T. Merton, J. Chem. Soc. **97**, 2454 (1910).
[13]) A. Rabinowich, J. Chem. Soc. **44**, 954 (1922).

sichere Schlüsse daraus ziehen zu können. Jones und Dole[14]) haben zunächst den „Grüneisen-Effekt" in $BaCl_2$-Lösungen bei kleinen Konzentrationen bestätigt. Ferner haben sie bemerkt, daß der Verlauf der Fluidität (d. i. der reziproken Viskosität)-Konzentrationskurven regelmäßiger als jener der Viskosität-Konzentrationskurven ist und demnach versuchten sie eine Gleichung aufzustellen, die diesen Verlauf wiedergibt. Ausgehend von der Debye-Hück'schen Theorie,[15]) nach welcher in sehr verdünnten Lösungen die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte, proportional der Quadratwurzel der Konzentration sind, stellten sie induktiv die Gleichung $\varphi = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ auf.[16]) Durch Umformen dieser Gleichung in $(\varphi - 1)/\sqrt{c} = A + B\sqrt{c}$ konnten Jones und Dole die Uebereinstimmung derselben mit den experimentellen Ergebnissen prüfen, indem sie $(\varphi - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ aufzeichneten, wobei die entnommene Linie eine Gerade sein sollte. Ferner konnten sie daraus die Werte von A (als Schnittpunkt der Geraden mit der $(\varphi - 1)/\sqrt{c}$-Achse) und B $[= (\varphi - 1 - A\sqrt{c})/c]$ entnehmen.[17])

---

[14]) G. Jones und M. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).

[15]) P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. **24**, 305 (1923).

[16]) Darin bedeuten $\varphi = 1/\eta$ die Fluidität der Lösung, c die Konzentration und A und B Konstanten, die je nach der Art der Lösung und je nach Temperatur variieren. Die Konstante A muß bei Nichtelektrolytlösungen gleich Null sein und bei allen Elektrolytlösungen negative Werte haben, denn sie erscheint als Koeffizient des Quadratwurzelterms, der nach Debye-Hückel die zwischen den Jonen wirkenden Attraktionskräfte berücksichtigt und daher bei Nichtelektrolytlösungen Null und bei Elektrolyten entsprechend der dadurch bedingten Verminderung der Fluidität, negativ sein soll. Für die Konstante B war nun zu sagen, daß sie positiv für Sustanzen, die eine Erhöhung der Fluidität (bzw. Erniedrigung der Viskosität) des Wassers hervorrufen, und negativ für Substanzen, die sich beim Auflösen in Wasser umgekehrt verhalten, sein soll.

[17]) Somit haben sie nach ihren Messungen für $BaCl_2$-Lösungen von Konzentrationen zwischen 0,005 n und 1 n die Gleichung: $\varphi = 1 - 0{,}02013\sqrt{c} - 0{,}20027\,c$, nach den Meßergebnissen von Grüneisen (l. c.) und Applebey (l. c.) für $LiNO_3$ bei 18° C die Gleichung: $\varphi = 1 - 0{,}0818\sqrt{c} - 0{,}08458\,c$, nach den Meßergebnissen von Merton (l. c.) für $CsNO_3$ die Gleichung a) bei 0° C: $\varphi = 1 - 0{,}01029\sqrt{c} + 0{,}12456\,c$ gefunden.

Nach Hinweis von Debye haben Falkenhagen und Dole[18]) das Problem der Viskositätsabhängigkeit von der Konzentration deduktiv behandelt. Indem sie der Einfachheit halber den Fall einer Lösung von nur einem binären Elektrolyt, dessen Jonenbeweglichkeit denselben Wert für Anionen und Kationen hat, betrachten, haben sie die Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c}$ deduziert, die allerdings nur für extrem kleine Konzentrationen zu gelten hat. Später haben Falkenhagen[19]) und Falkenhagen und Vernon[20]) die obige Betrachtung für den allgemeineren Fall, wo die Ionenbeweglichkeit nicht dieselbe für die Anionen und Kationen ist, durchgeführt und dadurch dieselbe Gleichung abgeleitet, wobei nun der Wert der Konstante A durch die Formel $A = \frac{1{,}45}{\eta_0\sqrt{2 D_0 T}}\left[\frac{l_1+l_2}{4 l_1+l_2} - \frac{(l_1-l_2)^2}{(3+\sqrt{2})\, l_1 l_2 (l_1+l_2)}\right]$ [21]) bestimmt wird. Es ist klar, daß diese deduktive Ableitung einen beträchtlichen Fortschritt der Forschung darstellt, da sie die Konstante A der Viskosität (bzw. Fluidität)-Konzentrationsgleichung als eine explizite Funktion wohldefinierter Größen angibt; allein sie kann nur für den Fall extrem verdünnter Lösungen anwendbar sein, denn nur in diesem Falle ist der lineare Term B.c klein gegenüber dem $A\sqrt{c}$ und demnach kann er vernachlässigt werden.

Wolkowa und Titow[22]) haben die interessante Bemerkung gemacht, daß wässerige Lösungen, deren Verdünnungswärme negativ ist, eine Viskosität zeigen, die relativ zu der des Wassers bei derselben Temperatur kleiner ist. Bei solchen Lösungen haben die Viskosität-Konzentrationsisothermen zunächst einen negativen Verlauf, zeigen bei relativ mäßigen Konzentrationen ein Minimum und bekommen danach einen positiven Verlauf und können bei hohen Konzentratio-

---

[18]) H. Falkenhagen u. M. Dole, Z. phys. Chem. [B] **6,** 159 (1929); Physik. Z. **30,** 611 (1929).

[19]) H. Falkenhagen, Physik. Z. **32,** 365, 745 (1931).

[20]) H. Falkenhagen u. E. Vernon, Physik. Z. **33,** 140 (1932); Phil. Mag. [7], **14,** 537 (1932).

[21]) Darin bedeuten η_0 und D_0 die absolute Viskosität und die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei der Temperatur T und l_1 u. l_2 die Aequivalentleitfähigkeiten der Anionen und Kationen bei unendlicher Verdünnung.

[22]) Z. Wolkowa u. W. Titow, Z. phys. Chem. [A] **155,** 53 (1931).

nen, wenn starke Löslichkeit vorhanden ist, die Viskosität des Wassers bei derselben Temperatur überholen.

Nach ihrer Gleichung $\varphi = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ konnten Jones und Dole die Voraussage aufstellen, daß bei extrem kleinen Konzentrationen die Viskosität der Lösungen aller Elektrolyte größer als die des Wassers derselben Temperatur erscheinen soll, gleichviel ob es sich um Salze handelt, die bei relativ mäßigen Konzentrationen die Viskosität des sie auflösenden Wassers erhöhen oder erniedrigen. Schneider (l. c.) erwähnte schon in seiner Dissertation, daß er bei 0,05 n $KClO_3$ eine relative Viskosität vom Betrage 1,0008 gefunden hat, während stärkere Lösungen dieses Salzes eine relative Viskosität kleiner als 1 zeigen; er machte sonst keine Bemerkung über die Bedeutung dieses Befundes. Nach der Veröffentlichung aber der obigen Voraussage von Jones und Dole haben Joy und Wolfenden,[23]) Smith, Wolfenden und Hartley[24]) und Hood[25]) die Richtigkeit derselben mittels Viskositätsmessungen an KCl-, $RbNO_3$-, $KClO_3$- und HNO_3-Lösungen bei 18° und 35° C geprüft. Somit wurde bestätigt, daß die genannte Voraussage für $RbNO_3$- bei beiden Temperaturen und für KCl- und $KClO_3$-Lösungen nur bei 18° C zutrifft. Für HNO_3- bei beiden Temperaturen und für KCl- und $KClO_3$-Lösungen bei 35° C wurde gefunden, daß sie stets eine relative Viskosität größer als 1 zeigen.[26])

Jones und Talley[27]) haben durch sorgfältig verfeinerte Meßeinrichtungen[28]) zunächst die Richtigkeit der Voraussage von Jones

---

[23]) W. Joy und J. Wolfenden, Nature **126**, 994 (1930); Proc. Roy. Soc. [A] **134**, 412 (1913).

[24]) H. Smith, J. Wolfenden u. Hartley, J. Am. Soc. 403 (1931).

[25]) G. Hood, J. Rheology **3**, 326 (1932).

[26]) Nebenbei stellte es sich heraus, daß die Angabe von Schneider, nach der die relative Viskosität von 0,05 n $KClO_3$-Lösung bei 18° C gleich 1,0008 ist, ein experimenteller Irrtum sein muß, denn bei dieser Konzentration und Temperatur zeigt die Lösung eine relative Viskosität, die sicher kleiner als 1 ist; erst bei Konzentrationen, die unterhalb 0,008 n liegen, trifft die Voraussage von Jones und Dole für $KClO_3$-Lösungen bei 18° C zu.

[27]) G. Jones u. S. Talley, J. Am. Chem. Soc. **55**, 624 (1933).

[28]) Vor allem ist zu erwähnen, daß sie zur Messung der zur Ermittlung

und Dole für sehr verdünnte Lösungen von $KClO_3$, KCl, NH_4Cl, KNO_3 und $CsNO_3$ bei 25° C erwiesen. Ferner haben sie die Gültigkeit die Gleichung $\varphi = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ auf Grund ihrer Meßergebnisse geprüft. Nachdem sie fanden, daß diese Gleichung für Konzentrationen über 0,2 n keine gute Uebereinstimmung mit ihren experimentellen Ergebnissen bietet, versuchten sie mit der Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ auszukommen.[29])

Die bessere Uebereinstimmung dieser Gleichung mit den experimentellen Ergebnissen (namentlich bei relativ höheren Konzentrationen), sowie der Befund, daß die Konstante A der Gleichung dem aus der Formel $A = \frac{1{,}45}{\eta_0\sqrt{2\,D_0\,T}}\left[\frac{l_1+l_2}{4\,l_1\,l_2} - \frac{(l_1-l_2)^2}{(3+\sqrt{2})\,l_1\,l_2\,(l_1+l_2)}\right]$ berechneten Wert befriedigend nahe kommt, kann nach ihrer Meinung als eine gegenseitige Unterstützung beider Gleichungen betrachtet werden. Indessen haben die nämlichen Forscher[30]) bei weiteren Untersuchungen an KCl- und KBr-Lösungen bemerkt, daß die angegebene Gleichung bei höheren Konzentrationen keine befriedigende Uebereinstimmung mit der Erfahrung darstellt. Für diesen Fall glaubten sie mit der Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Dc^2$ besser auszukommen.[31])

---

der Viskosität benötigten Ausflußzeit eine automatische Zeitregistrierung mittels einer Photozelle anwendeten.

[29]) Es ist leicht ersichtlich, daß die Konstanten A u. B in dieser Viskositäts-Konzentrationsgleichung dieselben — (aber nur mit umgekehrten Vorzeichen) — haben Werte wie in der Fluidität-Konzentrationsgleichung; dafür setze man in der Fluidität-Konzentrationsgleichung statt φ sein Gleiches $1/\eta$, nehme das Reziproke auf beide Seiten der Gleichung und bedenke, daß Terme mit Koeffizienten A^2 oder $A \cdot B$ wegen der absolut kleinen Werte von A und B so klein sind, daß sie praktisch weggelassen werden können.

[30]) G. Jones u. S. Talley, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4124 (1933).

[31]) Auf Grund vorliegender Ergebnisse haben sie ferner die Werte der Konstanten **A, B** und **D** der letzten Gleichung für KBr-Lösungen von Konzentrationen bis auf 2 Mol/Liter bei 25° C und für KCl-Lösungen Lösungen bis auf 3 Mol/Liter auch bei 25° C bestimmt und für den ersten Fall $\eta = 1 + 0{,}00474\sqrt{c} - 0{,}04904\,c + 0{,}01221\,c^2$, für den zweiten Fall $\eta = 1 + 0{,}00520\sqrt{c} - 0{,}01612\,c + 0{,}00808\,c^2$ erhalten.

Cox und Wolfenden[32]) versuchten, eine Deutung der Konstante B der Gleichung zu geben, indem sie dafür die Annahme machten, daß diese Konstante — als Koeffizient des Termes, welcher den von den Jonen ausgeübten Effekten entspricht — additif aus den Effekten einerseits der Anionen und anderseits der Kationen zusammengesetzt ist; das Resultat ihrer eingehenden Forschung hat diese Behauptung unterstützt. Jones und Fornwalt[33]) haben die Viskosität von KCl-, KBr-, KJ- und NH_4Cl-Lösungen in Methanol untersucht und das Ergebnis bekommen, daß alle diese Salze in Methanol aufgelöst eine Erhöhung der Viskosität dieser Flüssigkeit hervorrufen, während ihre wässerigen Lösungen unter gleichen Konzentrationen eine relative Viskosität kleiner als 1 zeigen. In derselben Arbeit haben sie den „Grüneisen-Effekt" bestätigt und ferner bemerkten sie, daß bei diesen Lösungen die Gleichungen von Onsager und Fuoß[34]) $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc\lg c$ in befriedigendem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht. In einer späteren Arbeit haben die nämlichen Forscher[35]) eine weitere Untersuchungen mit mehreren wässerigen Lösungen von CsJ und $KMnO_4$ vorgenommen, woraus sie schließen konnten, daß die Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ nur für kleine Konzentrationen anzuwenden ist, während sie für höhere Konzentrationen zu der Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc + D.c^2$ erstreckt werden muß. Betreff der Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc\lg c$ von Onsager und Fuoß (l. c.) haben sie festgestellt, daß sie bei diesen wässerigen Lösungen von den experimentellen Daten stark abweicht. Ferner bestätigten sie die schon erwähnte Behauptung von Cox und Wolfenden über die additive Zusammensetzung der Konstante B.[36]) Die späteren Arbeiten von

[32]) W. Cox u. J. Wolfenden, Proc. Rox. Soc. London [A] **145**, 475 (1934).

[33]) G. Jones u. H. Fornwalt, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2041 (1935).

[34]) L. Onsager, R. M. Fuoß, J. Phys. Chem. **36**, 268 (1932).

[35]) G. Jones u. H. Fornwalt, J. Am. Chem. Soc. **58**, 619 (1936).

[36]) So haben sie für CsJ bei 25° C den Wert von $B = -0{,}113$ — zusammengesetzt aus dem Wert für Cs^+ ($B = -0{,}046$) und dem für J^- ($B = -0{,}079$) — und für $KMnO_4$ bei 25° den Wert $B = -0{,}066$ — zusammengesetzt aus dem Wert für K^+ ($B = -0{,}008$ nach Cox und Wolfenden) und den für MnO_4^- ($B = -0{,}058$).

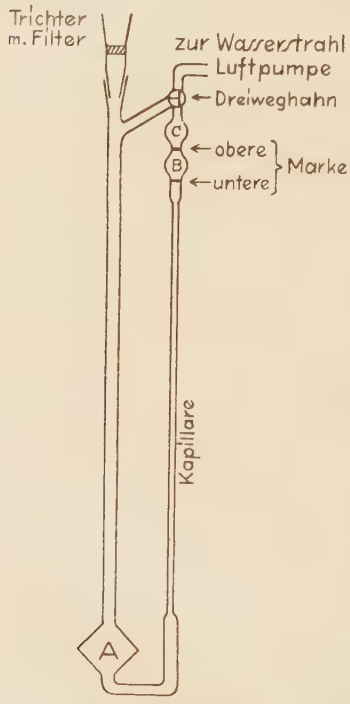
Jones und Stauffer[37]) und von Jones und Christian[38]) haben Resultate gegeben, die im allgemeinen mit den schon erwähnten übereinstimmen.

Die vorliegende Arbeit hat sich zur Aufgabe gestellt, den Verlauf der Viskosität-Konzentrationskurven bei mehreren Temperaturen und (mehr oder weniger) hohen Konzentrationen, sowohl für Salzlösungen, — NaCl-, $NaClO_3$-, $NaClO_4$-, $NaNO_3$- und NaJ-Lösungen, — deren relative Viskosität nach der angegebenen Literatur größer als 1, als auch für solche, — KCl-, $KClO_3$-, KNO_3- und KJ-Lösungen — deren relative Viskosität bei relativ mäßigen Konzentrationen und nicht hohen Temperaturen kleiner als 1 ist — zu erforschen.

[37]) G. Jones und R. Stauffer, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2558 (1936).
[38]) G. Jones und S. Christian, J. Am. Chem. Soc. **59**, 484 (1937).

EXPERIMENTELLES.

Zu diesem Zwecke wurde mir vom physikalischen Institut der Universität München ein Viskosimeter (der in nebenstehender Figur



angedeuteten Form) zur Verfügung gestellt; die Angaben zur Anfertigung dieses Viskosimeters haben wir nach zweckmäßigen kleinen Abänderungen des von Ed. Washburn und Guy Williams [J. Am. Chem. Soc. 35, 737 (1913)] benutzten Viskosimeters der Glasbläserei gegeben. Die Kapillare, durch welche die zu messende Flüssigkeit hindurchfließen soll, verbindet die untere größere Erweiterung A des Instruments mit den oberen kleineren, übereinander angebrachten Erweiterungen B und C. Die durch den mit Gasfilter versehenen Trichter eingefüllte Flüssigkeit sammelt sich in der untersten Erweiterung A. Durch passende Einstellung des Dreiweghahns konnten wir den ganzen Rauminhalt des Viskosimeters mit der Wasserstrahlluftpumpe über einen Vakuumsraum verbinden und somit die Einfüllung der Flüssigkeit ins Viskosimeter beschleunigen. Die so in die Erweiterung A eingesaugte Flüssigkeit kann mittels passender Einstellung des Dreiweghahns in die oberen Erweiterungen B und C aufgesaugt werden. Sobald nun die aufsteigende Flüssigkeit nach Ausfüllung der Erweiterung B in die Erweiterung C etwa bis zur Hälfte eingefüllt

ist, läßt man sie durch eine neue Einstellung des Dreiweghahns von den oberen Erweiterungen C und B durch die Kapillare in die untere A zurückfließen und mißt dabei die Ausflußzeit, d. i. die Zeit, welche zur vollständigen Entleerung der Erweiterung B nötig ist. Dafür sind unmittelbar über und unter der Erweiterung B je eine Marke eingeschnitten, die dazu dienen, das Registrierungs-Instrument der Ausflußzeit genau im Augenblick, wo der Flüssigkeitsoberflächenmeniskus durch die obere Durchflußmarke geht, in Gang zu setzen und im Augenblick, wo der Meniskus der Flüssigkeit durch die untere Durchflußmarke läuft, zu stoppen. Als Ausflußzeit-Registrierungs-Instrument benutzten wir eine Stoppuhr, die Fünftel-Sekunden anzeigte. Die Abmessungen des Viskosimeters waren:

Untere Erweiterung A zirka 100 ccm Inhaltraum; Erweiterung B ca. 40 ccm und Erweiterung C 15 ccm Inhalt, Länge der Kapillare ca. 40 cm und Durchmesser derselben ca. 0,08 cm. Somit variierte die Ausflußzeit vonn 55 sec. bei den höheren Temperaturen und die am wenigsten viskosen Lösungen bis auf ungefähr 200 sec. bei den tieferen Temperaturen und für die stärker viskosen Lösungen.

Das ganze Instrument war während der ganzen Zeit der Messungen im Wasserbad eines gläsernen Thermostats eingetaucht und durch Befestigung an der Decke und dem Boden des Thermostats in lotrechter Richtung gehalten. Die Entleerung des Viskosimeters geschah jedesmal mittels eines gläsernen Hebers, so daß irgend eine Veränderung seiner lotrechten Lage ausgeschlossen werden konnte. Vor jeder Einfüllung des Instruments mit der zu messenden Flüssigkeit wurde es durch Ausspülen zunächst mit Chromschwefelsäure und dann wiederholt mit destilliertem Wasser gut gereinigt. Dicht an dem Viskosimeter hatten wir im Wasserbad des Thermostats ein Thermometer mit Zehntelgradeinteilung eingetaucht. Ferner war auch im Wasserbad des Thermostats ein elektrisch betätigter Rührer, so daß im ganzen Wasserbad dieselbe Temperatur herrschte, was wir durch Verlagerung des Thermometers an verschiedenen Stellen des Wasserbades bestätigen konnten. Schließlich war im Thermostat eine elektrische Heizvorrichtung (elektrischer Tauchsieder) eingebettet, womit wir durch Regulierung des durchfließenden elektrischen Stroms

jedesmal die gewünschte Temperatur erreichen und konstant halten konnten.

Die zu untersuchenden Lösungen bereiteten wir durch Auflösen der betreffenden Salze in destilliertem Wasser, und zwar bis nahe zur Sättigung. Durch stufenweise Verdünnung der konzentrieten Lösung konnten wir weitere Lösungen von kleineren Konzentrationen jedes Salzes herstellen. Danach wurde die Dichte jeder einzelnen Lösung mittels der hydrostatischen Waage bei mehreren Temperaturen zwischen 12° und 65° C mit einer Genauigkeit von $1^0/_{00}$ bestimmt.

Mittels der Konzentration-Dichte-Diagramme, konstruiert auf Grund der in Landolt-Börnstein, Roth/Scheel, „Physikalisch-Chemischen Tabellen", 5. Auflage, angegebenen Werte von spezifischem Gewicht wässeriger Lösungen molarer Zusammensetzung konnten wir schließlich die Konzentration jeder einzelnen Lösung mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen.

Da wir nun die relative Viskosität jeder einzelnen Lösung bei verschiedenen Temperaturen — 15°, 18°, 25°, 35°, 40°, 52°, 65° C — zu bestimmen hatten und dafür den Quotienten aus Dichte mal Ausflußzeit der Lösung durch Dichte mal Ausflußzeit des Wassers bei derselben Temperatur bildeten, so haben wir zunächst die Ausflußzeit des Wassers gemessen. Dafür füllten wir das Viskosimeter mit 60 ccm[39]) frisch zweimal destillierten Wassers und maßen wiederholt die Ausflußzeit bei Temperaturabstufungen zwischen 12° u. 80° C je nach Variierung von 3 bis 4 Graden. Aus dem dadurch entnommenen Ausflußzeit-Temperatur-Diagramm konnten wir die Ausflußzeit bei jeder der in Betracht kommenden Temperaturen mit einer Genauigkeit von etwa 0,15% bestimmen.

Danach bestimmten wir nacheinander die Ausflußzeiten jeder einzelnen in Betracht kommenden Lösung, indem wir dafür dieselben Maßnahmen wie bei der Bestimmung der Wasserwerte einhielten.

[39]) Dieses Volumen hat sich sehr passend für die Abmessungen unseres Instruments erwiesen, denn es reichte gerade, daß die Flüssigkeit während des Vorbeifließens an beiden Registrierungsmarken in der unteren Sammelerweiterung A des Viskosimeters die weitesten Querschnitte derselben füllte, so daß das Flüssigkeitsniveau und damit der Druckunterschied während der gemessenen Ausflußzeit am kleinsten war.

ERGEBNISSE.

Nach den so erhaltenen Zahlenwerten der Dichten und Ausflußzeiten haben wir zunächst die relative Viskosität jeder einzelnen Lösung bei den Temperaturen 15°, 18°, 25°, 35°, 40° 52° und 65° C [40]) berechnet, indem wir dafür nach Grüneisen (l. c.) die Formel: [41]) $\eta r = (d - \lambda) \cdot \tau / (d_0 \quad \lambda) \cdot \tau_0$ angewandt haben. Ferner haben wir daraus die absolute Viskosität jeder Lösung als Produkt ihrer relativen Viscosität mit der absoluten Viskosität des Wassers (entnommen aus Landolt-Börnstein, Physik.-Chemischen Tabellen) ermittelt.

Um nun ein zweites absolutes Maß (und zwar aus unseren Messungen) der Viskosität als Funktion der Konzentration und der Temperatur zu ermitteln, haben wir noch die Viskosität jeder Lösung (zwar nur bei 15°, 25°, 40° C) relativ zu der des Wassers von 18° C berechnet, indem wir dafür den Quotienten aus korrigierter Dichte mal Ausflußzeit der Lösung durch korrigierte Dichte mal Ausflußzeit des Wassers von 18° C nach der Formel: $\eta r_{18} = (d - \lambda)\tau / (do_{18} - \lambda)\, \tau o_{18}$ bildeten.

Um ferner die Gültigkeit der Jones-Dole'schen Gleichung $\eta = 1 + AV c + Bc$ zu prüfen, haben wir für jede einzelne Lösung, und zwar bei den Temperaturen 15°, 25°, 40° und 52° C die Werte $(\eta - 1)/\sqrt{c}$ und $\sqrt{c}$ berechnet, sowohl für die relative Viskosität η_r als auch für die absolute η_a.

Schließlich haben wir die Werte der kinematischen Viskosität

---

[40]) Nur für die Lösungen des Natrium- und Kalium-Jodids haben wir die Messungen nur bis zu 52° C erstreckt.

[41]) Hierin bedeuten η_r die relative Viskosität der Lösung, **d** die Dichte und τ die Ausflußzeit der Lösung, d_0 und τ_0 die Dichte und die Ausflußzeit des Wassers bei derselben Temperatur und $\lambda = 0{,}0012$ die Dichte der Luft.

$(=\eta_a/d)$ bei 15°, 25°, 40° C berechnet, um auch die Abhängigkeit derselben von Konzentration und Temperatur zu gewinnen.

Die im anschließenden Anhang aufgestellten Tabellen geben eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse.

Ferner befinden sich im selben Anhang die Abb. 1 bis 19, die die Abhängigkeit der Viskosität von Konzentration und Temperatur in anschaulicher Weise wiedergeben.

DISKUSSION.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir in Abb. 1, 2 und 3 den Verlauf der relativen Viskosität-Konzentration-Kurven konstruiert. Bei näherer Betrachtung dieser Kurven kommt man notwendigerweise zum Schlusse, daß bei Salzen, die eine Verminderung der Viskosität des sie auflösenden Wassers bewirken die Viskosität-Konzentration-Kurven ein Minimum durchlaufen; allein das geschieht nur bei verhältnismäßig tieferen Temperaturen und für Konzentrationsbereiche, die nicht zu hohe Konzentrationen enthalten. Das sieht man deutlich in den Lösungen von KCl-, KNO_3- und KJ-Salzen, und zwar aus dem Verlauf der Viskosität-Konzentration-Isothermen dieser Lösungen, die unterhalb von etwa 40° C liegen. So entnehmen wir aus unseren Meßergebnissen das Minimum der relativen Viskosität der KJ-Lösungen bei 15° C für Konzentrationen von etwa 2,3 Mol Liter und bei 25° C für ca. 2,0 Mol/Liter und der KNO_3-Lösungen bei 15° C für ca. 1,1 und bei 25° C für ca. 0,9 Mol/Liter, was anderseits zum Schlusse führt, daß mit steigender Temperatur das Minimum der relativen Viskosität allmählich nach immer kleineren Konzentrationen sich verschiebt. Die $KClO_3$-Viskosität-Konzentrationsisothermen zeigen, daß bei diesen Lösungen die verwendeten Konzentrationen bei 15° und 25° C kleiner als die dem Minimum der relativen Viskosität entsprechenden sind, während sie bei 40° C und noch höheren Temperaturen diejenige übersteigen. Allerdings ist der mit steigender Temperatur immer ins Positive sich wendende Verlauf der relativen Viskosität-Konzentrationsisothermen ein immerhin deutlicher Hinweis, daß dieser Effekt nur bei mäßigen und noch besser bei niederen Temperaturen stattfindet.

Ferner zeigen noch die Kurven von Abb. 1 bis 3, daß Salze, wie NaCl, $NaClO_3$, $NaClO_4$, $NaNO_3$, welche in Wasser gelöst auch bei kleinen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen eine Erhöhung

der Viskosität desselben bewirken, mit steigender Temperatur die genannte Wirkung stärker bei kleineren als bei größeren Konzentrationen ausüben; daher kreuzen sie sich bei solchen Lösungen die relativen Viskositäts-Konzentrationsisotherme. Hingegen Salze, wie KCl, $KClO_3$, KNO_3, KJ, welche bei nicht hohen Temperaturen und mäßigen Konzentrationen eine relative Viskosität kleiner als 1 zeigen, bewirken die Erniedrigung der Viskosität des Wassers um so stärker, je tiefer die Temperatur ist, sowohl bei kleineren als auch bei höheren Konzentrationen. Daraus ist zu schließen, daß die Wirkung der letzten Salzionen auf die Wassermolekülkomplexe eine Aehnlichkeit mit der Wirkung der Temperatursteigerung hat, denn nur dieser Schluß macht es leicht verständlich, daß bei höheren Temperaturen, wo die Wassermolekülkomplexe die zur Erniedrigung der Viskosität führende Veränderung (Depolymerisation) schon erfahren haben,[42]) das gelöste Salz in dieser Auswirkung sehr wenig oder gar nichts mehr beizutragen hat. Somit bleibt auch bei diesen Salzen nur die Auswirkung der Viskositätssteigerung in übertreffendem Maße und demnach zeigen diese Salzlösungen bei höheren Temperaturen eine relative Viskosität, die bei allen Konzentrationen größer als 1 ist.

Die Abb. 4, 5, 6 und 7 geben den Gang der absoluten Viskosität-Konzentrationsisothermen wieder. Daraus ist auch zu ersehen, daß das von den Viskosität-Konzentration-Isothermen Durchlaufen eines Minimums nur bei niederen Temperaturen und mäßigen Konzentrationen sehr deutlich hervortritt; weiter werden daraus die schon aus dem Verlauf der relativen Viskosität-Konzentrationsisothermen gezogenen Schlüsse über das Auftreten des Viskositätsminimums bei den verschiedenen Isothermen gerechtfertigt. Ferner ergibt sich deutlich aus dem Verlauf dieser Kurven, daß die positive Krümmung (Anwachsen der Viskosität mit einer höheren Potenz der Konzentration) der Kurven um so stärker ist, je tiefer die Temperatur der Lösung liegt. Bei starkem Zuwachs der Temperatur zeigen die Viskosität-Konzentrationsisothermen einen flacheren Verlauf, so daß man zu der Annahme kommt, daß bei hohen Temperaturen (die allerdings bei den

[42]) J. Bernal and H. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 (1933).
E. Kinsey and L. Sponsler, Proc. Phys. Soc. **45**, 768 (1933).
E. Ganz, Z. physik. Chem. [B] **33**, 163 (1936).

verschiedenen Salzlösungen verschieden sind) die Viskosität-Konzentrationsisotherme linear verlaufen. Zu dieser Annahme führen die Viskosität-Konzentrationsisotherme der KCl-Lösungen bei 52° C, besser die der KNO_3-Lösungen bei 40° C und der $KClO_3$ schon bei 25° C.

Um die Gültigkeit der Gleichung $\eta = 1 - A\sqrt{c} - Bc$ zu prüfen, haben wir in den Abb. 8, 9, 10, 11 u. 12 die Werte von $(\eta - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen. Wäre diese Gleichung für die Beschreibung des Viskosität-Konzentrationszusammenhanges bei unseren Lösungen gültig, so müßten die nach diesem Auftragen herauskommenden Linien Gerade sein; allein das ist bei unseren Lösungen keineswegs der Fall. Vielmehr wurde dadurch festgestellt, daß diese Gleichung keine richtige Beschreibung des experimentellen Befundes bei den von uns verwendeten Lösungen höherer Konzentrationen darstellt, sondern sie weicht davon ab, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur der Lösungen ist.[43]) Allerdings ist dieses Resultat unserer Meßergebnisse nicht unerwartet, denn bei allen Arbeiten von Jones und seinen Mitarbeitern, die die Gültigkeit der Gleichung erforscht und mehr oder weniger bestätigt haben, handelt es sich um Lösungen, deren Konzentrationen im Vergleich zu den von unseren Lösungen sehr klein sind.[44]) Anderseits aus der Bemerkung, daß im Allgemeinen der Verlauf der $(\eta - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$-Kurven sich um so mehr der geraden Linie nähert, je höher die Temperatur der Lösungen ist, und daß auch bei unseren Lösungen in einem bestimmten Temperaturbereich (für KNO_3-Lösungen etwa bei 40° C und für $KClO_3$-

[43]) Jones u. Christian (l. c.) bemerkten auch, daß NaCl-Lösungen von Konzentrationen zwischen 0,002 und 2 Mol Lit., die übrigens der Gleichung gehorchen, bei 25° C eine größere Uebereinstimmung als bei 0° C zeigten; allein sie erklären diese Abweichung durch die Annahme, daß sie bei 25° C kleinere Temperaturschwankungen als bei 0° C hatten. Dagegen ist auf Grund unserer Meßergebnisse anzunehmen, daß die Abweichungen von der Gleichung mit wachsender Temperatur naturgemäß kleiner sind.

[44]) Sobald die Konzentrationen der zu messenden Lösungen einigermaßen höher werden, bekamen auch Jones und seine Mitarbeiter starke Abweichungen, was sie dahin geführt hat, diese Gleichung in die $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc^2$ zu erweitern.

Lösungen schon bei 25° C) eine Gerade herauskommt, ja noch mehr, daß bei noch höheren Temperaturen (für $KClO_3$-Lösungen bei etwa 52° C) die Krümmung der herauskommenden Kurve eine Umwendung zeigt, sind wir berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß für Salze, deren Löslichkeit in Wasser von der Temperatur mehr oder weniger stark abhängig ist, die Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ nur für kleine Bereiche von Konzentrationen und jeweils nur bei bestimmten Temperaturen gelten kann. Immerhin erscheint sie nicht in der Lage, eine allgemeine Beschreibung der Viskosität-Konzentrationsabhängigkeit wiederzugeben, wahrscheinlich aus dem Grunde, daß sie Effekte, die mehr oder weniger bei tieferen Temmperaturen stärker zum Ausdruck kommen, nicht berücksichtigt. Somit kann der Versuch von Jones u. Talley (l. c.) die Gleichung mit dem Therm Dc^2 zu erweitern gerechtfertigt werden; ob es ihnen aber gelungen ist, mit dieser Erweiterung die erwünschte Vervollständigung herbeizuführen, kann die vorliegende Arbeit nicht entscheiden.

Der Schluß, daß die Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ zur Beschreibung des Viskosität-Konzentrationszusammenhanges nur bei bestimmten Temperatur- und zugehörigen Konzentrationsbereichen anwendbar sein kann, wird durch Betrachtung der nach Auftragen von $(\eta_a - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ herauskommenden Linien (Abb. 13, 14 und 15) weiter gestützt. Betrachtet man nämlich die Isothermen von $(\eta_a - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ jeder einzelnen Lösungsart bei mehreren (15°, 25°, 40° u. 52°) Temperaturen, so stellt man fest, daß die Krümmung dieser Isothermen mit allmählich wachsender Temperatur immer kleiner wird, so daß sie bei genügend hoher Temperatur, die nach Lösungsart verschieden ist, gleich Null wird und weiter noch eine Wendung ihrer Richtung bekommt. So findet man z. B. bei den Verwendeten NaCL-Lösungen, daß ihre $(\eta_a - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$-Isotherme von 25° C eine schwächere Krümmung als die von 15° C hat, die von 40° geradlinig verläuft und die von 52° eine Umwandlung der Krümmung zeigt. Die Isotherme der NaJ-Lösungen zeigen eine Wendung der Krümmung schon bei 25° C, d. h. sie verlaufen geradlinig bei einer Temperatur, die zwischen 15° und 25° C liegt. Bei $NaClO_3$-Lösungen fanden wir die geradlinige Isotherme bei etwa 40° C. Oberhalb dieses Temperaturbereiches ist die Krümmung negativ und die

Neigung positiv, aber die Krümmung ist jetzt auch positiv. Das gleiche gilt ungefähr für $NaClO_4$-Lösungen und diejenige von $NaNO_3$ und KJ. Für KCl- und KNO_3-Lösungen erscheint die geradlinige Isotherme schon bei 25° C, während sie für $KClO_3$-Lösungen zwischen 15° und 25° C liegen muß.

Die nähere Betrachtung der 52° $NaClO_3$-Isothermen, die bei höheren Konzentrationen linear verläuft, während sie bei kleineren Konzentrationen eine Wendung der bei tieferen Temperaturen gezeigten Krümmung aufweist, bringt uns der Annahme nahe, daß die Verkleinerung der Krümmung der $(\eta_a - 1)/\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$-Isothermen mit Steigerung der Temperatur nicht in demselben Maß für alle Konzentrationsbereiche erfolgt, sondern bei niedrigen Konzentrationsbereichen stärker als bei höheren ist. Demzufolge ist es nicht immer erreichbar, für weit ausgedehnte Konzentrationsbereiche eine Isotherme zu finden, die streng geradlinig verläuft.

Die Abb. 18 und 19 geben den Verlauf der absoluten Viscosität-Temperatur-Kurven wieder. Man sieht daraus, daß mit wachsender Temperatur die Verminderung der Viskosität der Lösungen bei höheren Temperaturen in kleinerem Maß erfolgt. Vergleichen wir diese Kurven mit den von Abb. 16 und 17 angezeigten, die den Verlauf der relativen Viskosität-Temperaturrabhängigkeit wiedergeben, so ist zu bemerken, daß nur bei Salzlösungen, die bei Zimmertemperaturen und mäßigen Konzentrationen (KCl-, $KClO_3$-, KNO_3-, KJ-Lösungen) eine relative Viskosität kleiner als 1 zeigen, die relative Viskosität mit wachsender Temperatur immer wachsend verläuft, während bei Salzlösungen die bei allen Temperaturen und Konzentrationen (NaCl-, $NaClO_3$-, $NaNO_3$-, $NaClO_4$-, NaJ-Lösungen) eine relative Viskosität größer als 1 zeigen, die relat. Viskosität-Temperatur-Isomolen ein Maximum durchlaufen, das sonst mit steigenden Konzentrationen nach tieferen Temperaturen sich verschiebt. Uebrigens ist aus der Extrapolation des Verlaufs der gewonnenen Kurven zu schließen, daß das Durchlaufen eines Maximums bei allen relat. Viskosität-Temperatur-Isomolen zutrifft und daß die Lage dieses Maximums von der Art und Molarität der Lösung stark abhängig ist.

Um nun eine Deutung des geschilderten Verhaltens zu geben, berücksichtigen wir vor allem, daß

1. die von manchen Elektrolyten — bei dieser Arbeit KCl, $KClO_3$, KNO_3 und besonders KJ — bewirkte Verminderung der Viskosität des sie auflösenden Wassers nur bei nicht zu hohen Temperaturen stattfindet.
2. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die etwa in der Nähe von 40° C zu liegen scheint, alle Elektrolyte im gleichen Sinne (vergrößernd) auf die Viskosität des sie auflösenden Wassers wirken.
3. Elektrolyte, wie KCl, $KClO_3$, KNO_3, KJ nur in Wasser aufgelöst eine Verminderung der Viskosität desselben hervorrufen können;[45])
4. das von der Viskosität-Konzentration-Isothermen Durchlaufen eines Minimums bei nicht zu hohen Temperaturen zu bemerken ist.

Aus diesen Erkenntnissen folgt nun unmittelbar, daß das Wasser gewisse Besonderheiten in seiner Struktur aufweist und daß die Auflösung von Elektrolyten in Wasser die Struktur desselben zunächst in gleicher Weise wie die Erhöhung der Temperatur beeinträchtigen muß. Diese Folgerung stimmt mit dem aus spektoroskopischen Messungen gezogenen Schluß überein.[46]) Ausgehend von der nunmehr als festgestellte Tatsache geltenden Annahme,[47]) daß das Wasser nicht nur aus einfachen Molekülen (H_2O), sondern auch aus mehrmolekularen Gebilden $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ (Schwärmen) quasikristallinischer Form zusammengesetzt (polymerisiert) ist und daß diese Molekülkomplexe mit wachsender Temperatur zu Gunsten der einfachen Moleküle abgebaut (depolymerisiert) werden,[48]) müssen wir schließen, daß die Auflösung von Salzen in

[45]) Den Beweis dafür geben die Messungen von Jones u. Fornwaldt (l. c.) über Lösungen solcher Salze in Methanol.

[46]) Vergl. E. Ganz, Z. Physik. Chem. [B] **33,** 163 (1936) und die darin angegebene Literatur.

[47]) J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Physics, **1,** 515 (1933).
R. Suhrmann u. F. Breyer, Z. physik. Chem., B. **20,** 17 (1933).
B. Cabrera u. Fahlenbrach, Z. Physik, **89,** 166 (1934).
S. Rao, Proc. Roy. Soc. London, **151,** 167 (1935).

[48]) Ohne daß sie alle auch bei relativ hohen Temperaturen — E. Ganz (Z. physik. Chem. [B] **35,** 1 [1937]) folgert, daß selbst bei 87° C das reine Wasser immer noch nicht ganz depolymerisiert ist — in einfache Moleküle verwandelt werden.

Wasser zunächst eine Depolymerisation derselben bewirkt und somit eine Herabsetzung der Viskosität hervorruft. Die depolymerisierende Wirkung der Jonen auf die Wassermolekülkomplexe erweist sich ferner nach den genannten spektroskopischen Messungen für die größeren Jonen stärker als für die kleineren zu sein.

Neben dieser Wirkung verursachen aber die in wässeriger Lösung befindlichen Jonen eine Strukturverfestigung der Lösung, indem sie eine „engere Solvatation" (Hydratation), d. h. Umhüllung mit mehreren Wassermolekülen erleiden. Nun ergibt sich die Hydratation der Jonen stärker für die kleineren Jonen als für die größeren, wie es folgende Tabelle, entnommen aus H. Ulich, „Flüssigkeiten und Lösungen"[49]) zeigen mag.

Jon	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	ClO_4^-	NO_3^-
Radius des Jons in Å	0,78	0,98	1,33	1,49	1,33	1,81	1,96	2,20		
Hydratationszahl	6	4	2,5	2	5	3	2	0,5	0	2

Nach diesen Angaben werden nun die erwähnten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mehr oder weniger leicht erklärlich. Bei den Na-Salzen wegen des relativ kleinen Volumens dieses Kations überwiegt der Hydratationseffekt und demnach zeigen die wässerigen Lösungen dieser Salze eine relative Viskosität größer als 1, auch bei niedrigen Temperaturen und kleinen Konzentrationen. Ferner steht diese Erklärung in Uebereinstimmung mit dem Ergebnis, daß die Erhöhung der Viskosität des Wassers durch die Natrium-Salze um so größer ist, je kleiner auch das Anion ist. (NaCl-Lösungen zeigen eine größere relative Viskosität als NaJ-Lösungen, siehe Abb. 1 und 2 und die Tab.)

Bei K-Salzen überwiegt wegen des relativ größeren Volumens des Kations die depolymerisierende Wirkung und demnach zeigen die wässerigen Lösungen dieser Salze eine relative Viskosität kleiner

[49]) Hand- u. Jahrbuch Chem. Physik, **6**, 170, 171, 197 (1933).

als 1. Ferner ist die Verminderung der Viskosität des sie auflösenden Wassers um so stärker, je kleiner die Hydratationszahl des Anions ist. (KCl vermindert die Viskosität des Wassers schwächer als KNO_3 und dieses noch schwächer als KJ; s. Abb. 3 und die Tab.).

Daß mit steigender Konzentration die relativen Viskosität-Konzentrationsisothermen einen steileren Verlauf aufweisen, kann man damit erklären, daß nun die Dissoziation des Elektrolyten unvollständiger wird und demnach zu der durch die Ionen bewirkten Veränderung der Viskosität ein Beitrag von Erhöhung der Viskosität wie bei Nichtelektrolyten (nach Grüneisen [l.c.] ist diese Erhöhung proportional der Konzentration), — hinzukommt.

Der mit steigender Temperatur immer flacher werdende Verlauf der relativen Viskosität-Konzentrationsisothermen ist auch nach dieser Auffassung erklärlich, denn durch den Temperatursteigerungseffekt wird die Menge der Wassermolekülkomplexe kleiner, so daß die depolymerisierende Wirkung der Ionen allmählich kleinere Beiträge herbeizuführen vermag. Noch leichter verständlich ist die Erklärung des Ergebnisses, daß die Verminderung der Viskosität des Wassers durch Auflösen von gewissen Elektrolyten nur bei relativ kleinen Temperaturen stattfinden kann, denn nach Erhöhung der Temperatur ist die Depolymerisation so weit fortgeschritten, daß die von den Ionen hinzutretende ähnliche Wirkung unbedeutend sein kann. Somit überwiegt bei hohen Temperaturen immer der Hydratationseffekt, zumal da nun die Hydratation stärker sein kann aus dem Grunde, daß mehrere einfache Wassermoleküle den Ionen zur Verfügung gestellt werden.

Um nun das Durchlaufen eines Minimums der relativen Viskosität-Konzentrationskurven nach dieser Anschauung zu erklären, braucht man zu bedenken, daß bei kleinen Konzentrationen und nicht hohen Temperaturen die Depolymerisation stärker als bei höheren Konzentrationen und Temperaturen sein muß, denn mit wachsender Konzentration sind die depolymerisierenden Ionen relativ weniger (wegen der geringeren Dissoziation) und mit steigender Temperatur werden die zu depolymerisierenden Wassermolekülkomplexe auch vermindert (wegen des Temperatureinflusses auf die Struktur des Wassers).

ZUSAMMENFASSUNG.

A. Es wurde die Viskosität folgender wässeriger Salzlösungen bei den Temperaturen 15°, 18°, 25°, 35°, 40°, 52° und 65° C untersucht:

1. des	NaCl	in Konzentrationen von	1,30	bis	5,14	Mol/Lit.
2. „	$NaClO_3$	„ „	0,74	„	5,45	„
3. „	$NaClO_4$	„ „	1,04	„	5,12	„
4. „	$NaNO_3$	„ „	1,56	„	5,04	„
5. „	NaJ	„ „	0,34	„	3,34	„
6. „	KCl	„ „	0,78	„	3,28	„
7. „	$KClO_3$	„ „	0.09	„	0,31	„
8. „	KNO_3	„ „	0,53	„	2,07	„
9. „	KJ	„ „	0,93	„	4,92	„

B. Die Verrminderung der Viskosität des Wassers durch Auflösen von KCl, $KClO_3$, KNO_3, KJ wurde nur unterhalb gewisser Temperaturen aufgefunden, und zwar um so deutlicher, je kleiner die Temperatur war.

C. Das Ergebnis, daß wässerige Salzlösungen, die relative Viskosität kleiner als 1 zeigen, Viskosität-Konzentrationsisothermen geben, deren Verlauf ein Minimum besitzt, zeigte sich deutlich an den Lösungen, die in entsprechenden Konzentrationen untersucht wurden, bei Temperaturen, die nicht hoch liegen, und zwar in der Art, daß es anzunehmen ist, daß das Minimum der Viskosität mit steigender Temperatur nach weiter sinkenden Konzentrationen verschoben wird.

D. Die Jones-Dole'sche Gleichung $\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ erwies sich zunächst als unzulänglich für die verwendeten mehr oder weniger konzentrierten Lösungen. Die Annäherung der Gleichung mit wachsender Temperatur an die experimentellen Daten erlaubte die Annahme, daß die Gültigkeit dieser Gleichung sich über be-

stimmte Konzentrationsbereiche beschränkt, und zwar, daß diese Konzentrationsbereiche sich mit der Temperatur ändern, im Sinne, daß mit wachsender Temperatur die Konzentrationsbereiche höhere Konzentrationen erhalten.

E. Die gewonnenen Ergebnisse wurden aufgeklärt auf Grund der Depolymerisation der Wassermolekülkomplexe durch Ionen und der Hydratation der Ionen durch Wassermoleküle.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und die Erlaubnis, diese Untersuchungen in seinem Institut durchzuführen. Ich hoffe, daß meine Pflicht, die mich heute in mein Land zurückruft, es mir in absehbarer Zeit wieder einmal erlauben wird, diese hier durchgeführte Arbeit unter der geschätzten Leitung von Prof. Dr. Gerlach weiter auszubauen.

Anhang

Tabellen und Abbildungen

Darin bedeuten c die Konzentration in Mol/Lit., d die Dichte und τ die Ausflußzeit der Lösung, $\lambda = 0.0012$ die Dichte der Luft, η_r die relative Viskosität der Lösung, η_{r18} die Viskosität der Lösung relativ zu der des Wassers von 18° C und η_a die absolute Viskosität der Lösung in Centipoise.

Für das Wasser gelten folgende Werte:

bei 15° C: $\tau = 116{,}7$; d—$\lambda = 0{,}99793$; $\eta_a = 1{,}1406$,
„ 18° C: $\tau = 109{,}1$; d—$\lambda = 0{,}99742$; $\eta_a = 1{,}054$,
„ 25° C: $\tau = 94{,}5$; d—$\lambda = 0{,}99587$; $\eta_a = 0{,}8941$,
„ 35° C: $\tau = 79{,}4$; d—$\lambda = 0{,}99286$; $\eta_a = 0{,}7205$,
„ 40° C: $\tau = 73{,}5$; d—$\lambda = 0{,}99104$; $\eta_a = 0{,}6533$,
„ 52° C: $\tau = 63{,}2$; d—$\lambda = 0{,}98640$; $\eta_a = 0{,}532$,
„ 65° C: $\tau = 55{,}8$; d—$\lambda = 0{,}97950$; $\eta_a = 0{,}436$.

Tabelle I

Es ergibt sich bei 15° C

c	τ	$d \cdot \lambda$	η_r	η_{rel}	η_a	$\sqrt{c}$	$(\eta_r - 1)/\sqrt{c}$	$(\eta_a - 1)/\sqrt{c}$	η_a/d
			A) für NaCl - Lösungen						
1,30	123,4	1,0525	1,11522	1,1935	1,2720	1,14	0,1011	0,2386	1,2072
2,10	129,8	1,0821	1,20605	1,3285	1,3756	1,45	0,1421	0,2590	1,2698
3,05	141,2	1,1176	1,35501	1,4501	1,5455	1,74	0,2040	0,3123	1,3813
3,75	151,6	1,1438	1,48583	1,5935	1,6947	1,94	0,2517	0,3599	1,4801
5,14	182,4	1,1933	1,86895	2,0002	2,1317	2,27	0,3828	0,4989	1,7846
			B) für $NaClO_3$- Lösungen						
0,74	116,2	1,0497	1,04735	1,1209	1,1946	0,86	0,0551	0,2263	1,1366
1,56	120,0	1,1091	1,14282	1,2231	1,3037	1,24	0,1167	0,2526	1,1759
2,41	126,4	1,1638	1,26313	1,3518	1,4407	1,55	0,1167	0,2526	1,1759
3,06	134,8	1,2050	1,39476	1,4926	1,5908	1,75	0,2256	0,3377	1,3188
4,17	155,6	1,2791	1,70898	1,8290	1,9492	2,04	0,3475	0,4648	0,5224
5,45	193,4	1,3633	2,26395	2,4229	2,5822	2,33	0,5425	0,6776	1,8924
			C) für $NaClO_4$- Lösungen						
1,04	111,8	1,0809	1,03764	1,1105	1,1835	1,02	0,0369	0,1799	1,0937
1,68	112,4	1,1278	1,08848	1,1649	1,2415	1,30	0,0681	0,1862	1,0996
2,32	116,6	1,1752	1,17661	1,2592	1,3420	1,52	0,1162	0,2250	1,1408
2,98	122,2	1,2239	1,28422	1,3744	1,4648	1,73	0,1643	0,2686	1,1957
3,74	131,0	1,2792	1,43890	1,5399	1,6412	1,94	0,2262	0,3305	1,2818
5,12	162,7	1,3821	1,93086	2,0664	2,2023	2,26	0,4119	0,5320	1,5921
			D) für $NaNO_3$- Lösungen						
1,56	120,0	1,0854	1,11841	1,1969	1,2757	1,25	0,0947	0,2207	1,1739
2,47	124,6	1,1338	1,21305	1,2982	1,3836	1,57	0,1357	0,2740	1,2190
3,03	130,0	1,1630	1,29821	1,3894	1,4807	1,74	0,1714	0,2761	1,2719
4,02	144,4	1,2147	1,50613	1,6119	1,7179	2,00	0,2524	0,3577	1,4128
5,04	163,0	1,2676	1,77416	1,8987	2,0236	2,25	0,3441	0,4554	1,5949
			E) für NaJ - Lösungen						
0,34	112,4	1,0353	0,99921	1,0694	1,1397	0,58	-0,0014	0,2396	1,0996
0,86	107,7	1,0951	1,01273	1,0838	1,1555	0,93	0,0137	0,1677	1,0540
2,14	101,3	1,2371	1,07606	1,1516	1,2274	1,46	0,0521	0,1554	0,9912
3,34	102,6	1,3651	1,20264	1,2871	1,3717	1,83	0,1107	0,2034	1,0039
			F) für KCl - Lösungen						
0,78	110,8	1,0356	0,98527	1,0544	1,1238	0,88	-0,0167	0,1402	1,0839
1,66	106,8	1,0748	0,98565	1,0548	1,1242	1,29	-0,0112	0,0965	1,0448
2,43	103,7	1,1085	0,98704	1,0563	1,1258	1,56	-0,0083	0,0807	1,0145
3,28	102,3	1,1445	1,00534	1,0762	1,1470	1,81	0,0030	0,0812	1,0012
			G) für $KClO_3$- Lösungen						
0,09	115,4	1,0062	0,99704	1,0670	1,1372	0,30	-0,0100	0,4573	1,1288
0,18	114,3	1,0134	0,99461	1,0644	1,1345	0,42	-0,0129	0,3202	1,1181
0,31	112,7	1,0233	0,99026	1,0598	1,1295	0,56	-0,0173	0,2312	1,1025
			H) für KNO_3- Lösungen						
0,53	109,6	1,0311	0,97033	1,0385	1,1068	0,73	-0,0405	0,1467	1,0734
1,14	105,0	1,0678	0,96272	1,0303	1,0981	1,07	-0,0349	0,0918	1,0272
1,64	102,8	1,0987	0,96983	1,0379	1,1062	1,28	-0,0236	0,0829	1,0057
2,07	101,2	1,1238	0,97654	1,0451	1,1138	1,44	-0,0163	0,0791	0,9901
			I) für KJ - Lösungen						
0,93	98,0	1,1098	0,93388	0,9995	1,0652	0,96	-0,0688	0,0676	0,9588
1,92	85,6	1,2293	0,90355	0,9670	1,0306	1,38	-0,0699	0,0221	0,8375
3,71	75,7	1,4370	0,93406	0,9996	1,0654	1,93	-0,0341	0,0340	0,7408
4,92	74,0	1,5775	1,00236	1,0728	1,1433	2,22	0,0011	0,0646	0,7242

Tabelle II

Es ergibt sich bei 18°C:

c	τ	$d-\lambda$	η_r	c	τ	$d-\lambda$	η_r
	A) für NaCl - Lösungen			E) für NaJ - Lösungen			
1,30	115,8	1,0514	1,11884	0,34	105,5	1,0346	1,00303
2,10	121,4	1,0810	1,20597	0,86	101,0	1,0938	1,01520
3,05	132,3	1,1163	1,35716	2,14	95,5	1,2351	1,08392
3,75	141,6	1,1432	1,48639	3,34	97,0	1,3635	1,21540
5,14	169,2	1,1918	1,85308				
	B) für $NaClO_3$ - Lösungen			F) für KCl - Lösungen			
0,74	109,2	1,0488	1,05197	0,78	104,2	1,0346	0,97067
1,56	112,4	1,1075	1,14393	1,66	100,6	1,0738	0,99269
2,41	118,4	1,1632	1,26505	2,43	98,3	1,1073	1,00023
3,06	126,2	1,2034	1,39559	3,28	97,4	1,1433	1,02332
4,17	145,6	1,2776	1,70941		G) für $KClO_3$ - Lösungen		
5,45	179,6	1,3609	2,24607	0,09	108,0	1,0053	0,99772
	C) für $NaClO_4$ - Lösungen			0,18	107,0	1,0126	0,99566
1,04	104,9	1,0794	1,04051	0,31	105,5	1,0222	0,99101
1,68	105,8	1,1260	1,09475		H) für KNO_3 - Lösungen		
2,32	109,7	1,1735	1,18299	0,53	102,5	1,0301	0,97027
2,98	114,9	1,2220	1,29027	1,14	99,0	1,0668	0,97099
3,75	122,8	1,2775	1,44162	1,64	97,3	1,0997	0,98149
5,12	151,6	1,3798	1,92223	2,07	96,0	1,1222	0,98999
	D) $NaNO_3$ - Lösungen				I) für KJ - Lösungen		
1,56	112,2	1,0840	1,11767	0,93	92,4	1,1087	0,94090
2,47	117,0	1,1321	1,21719	1,92	81,5	1,2275	0,91933
3,03	122,0	1,1614	1,30207	3,71	72,6	1,4353	0,95757
4,02	135,2	1,2129	1,50693	4,92	71,3	1,5751	1,03202
5,04	152,4	1,2658	1,77272				

Tabelle III

Es ergibt sich bei 25° C

c	τ	$d-1$	η_r	η_m	η_s	$\sqrt{c}$	$(\eta_r-1)/\sqrt{c}$	$(\eta_m-1)/\sqrt{c}$	η_s/d
			A) für NaCl - Lösungen						
1,30	100,8	1,0488	1,12334	0,9715	1,0044	1,14	0,1081	0,0039	0,9566
2,10	106,0	1,0783	1,21453	1,0504	1,0859	1,45	0,1479	0,0596	1,0059
3,05	114,6	1,1132	1,35556	1,1723	1,2120	1,75	0,2044	0,1214	1,0876
3,75	122,8	1,1388	1,48597	1,2851	1,3286	1,94	0,2518	0,1696	1,1654
5,14	144,8	1,1885	1,82865	1,5815	1,6350	2,27	0,3650	0,2799	1,3743
			B) für $NaClO_3$- Lösungen						
0,74	95,2	1,0458	1,05790	0,9149	0,9459	0,86	0,0782	-0,0636	0,9030
1,56	98,0	1,1038	1,14940	0,9940	1,0277	1,24	0,1205	0,0223	0,9300
2,41	103,6	1,1588	1,27565	1,1032	1,1406	1,55	0,1778	0,0905	0,9833
3,06	109,8	1,1998	1,40046	1,2112	1,2521	1,75	0,2288	0,1441	1,0425
4,17	125,6	1,2738	1,70003	1,4702	1,5200	2,04	0,3431	0,2546	1,1921
5,45	152,3	1,3556	2,19379	1,8972	1,9614	2,33	0,5124	0,4117	1,4456
			C) für $NaClO_4$- Lösungen						
1,04	91,8	1,0765	1,05007	0,9081	0,9303	1,02	0,0491	-0,0683	0,8632
1,68	92,7	1,1224	1,10558	0,9561	0,9885	1,30	0,0812	-0,0089	0,8797
2,32	95,9	1,1695	1,19174	1,0306	1,0577	1,52	0,1261	0,0379	0,9035
2,98	99,6	1,2176	1,28863	1,1144	1,1522	1,73	0,1668	0,0879	0,9454
3,74	106,8	1,2722	1,44374	1,2486	1,2889	1,94	0,2287	0,1492	1,0122
5,12	129,4	1,3746	1,89005	1,6346	1,7186	2,26	0,3938	0,3175	1,2492
			D) für $NaNO_3$- Lösungen						
1,56	97,8	1,0811	1,12346	0,9716	1,0045	1,25	0,0988	0,0036	0,9281
2,47	102,2	1,1285	1,22550	1,0598	1,0957	1,57	0,1436	0,0607	0,9699
3,03	106,3	1,1576	1,30754	1,1308	1,1691	1,74	0,1767	0,0971	1,0089
4,02	117,5	1,2092	1,50973	1,3057	1,3499	2,00	0,2542	0,1745	1,1152
5,04	131,4	1,2613	1,76107	1,5230	1,5746	2,25	0,3383	0,2556	1,2471
			E) für NaJ - Lösungen						
0,34	91,6	1,0327	1,00516	0,8693	0,8987	0,58	0,0089	-0,1737	0,8692
0,86	88,2	1,0912	1,02267	0,8844	0,9144	0,93	0,0244	-0,0923	0,8370
2,14	84,4	1,2304	1,10345	0,9543	0,9866	1,46	0,0709	-0,0092	0,8011
3,34	85,8	1,3590	1,23899	1,0715	1,1078	1,83	0,1306	0,0590	0,8144
			F) für KCl - Lösungen						
0,78	91,1	1,0325	0,99948	0,8644	0,8936	0,88	-0,0006	-0,1204	0,8645
1,66	88,8	1,0712	1,01076	0,8741	0,9037	1,29	0,0084	-0,0748	0,8427
2,43	87,6	1,1049	1,02847	0,8894	0,9196	1,56	0,0183	-0,0516	0,8313
3,28	87,6	1,1407	1,06179	0,9183	0,9493	1,81	0,0341	-0,0280	0,8313
			G) für $KClO_3$- Lösungen						
0,09	93,7	1,0034	0,99903	0,8640	0,8932	0,30	-0,0032	-0,3560	0,8891
0,18	92,9	1,0107	0,99770	0,8628	0,8920	0,42	-0,0055	-0,2571	0,8815
0,31	91.9	1,0198	0,99585	0,8612	0,8904	0,56	-0,0075	-0,1957	0,8721
			H) für KNO_3- Lösungen						
0,53	90,0	1,0277	0,98281	0,8500	0,8787	0,73	-0,0236	-0,1666	0,8540
1,14	87,1	1,0643	0,98502	0,8519	0,8807	1,07	-0,0140	-0,1117	0,8266
1,64	85,8	1,0949	0,99822	0,8633	0,8925	1,28	-0,0014	-0,0840	0,8143
2,07	85,1	1,1191	1,01196	0,8752	0,9048	1,44	0,0083	-0,0662	0,8078
			I) für KJ - Lösungen						
0,93	81,9	1,1059	0,96241	0,8323	0,8605	0,96	-0,0392	-0,1447	0,7772
1,92	73,3	1,2224	0,95145	0,8228	0,8507	1,38	-0,0351	-0,1080	0,6952
3,71	66,5	1,4308	1,01103	0,8744	0,9040	1,93	0,0057	-0,0499	0,6313
4,92	65,6	1,5698	1,09507	0,9470	0,9791	2,22	0,0428	-0,0094	0,6232

Tabelle IV

Es ergibt sich bei 35°C:

c	τ	$d\lambda$	η_r
	A) für NaCl - Lösungen		
1,30	85,1	1,0450	1,12812
2,10	89,4	1,0742	1,21823
3,09	96,2	1,1098	1,35312
3,75	102,6	1,1342	1,47620
5,14	119,8	1,1937	1,79890
	B) für $NaClO_3$ - Lösungen		
0,74	80,4	1,0418	1,06255
1,56	83,4	1,0986	1,16229
2,41	87,7	1,1534	1,28318
3,06	92,5	1,1945	1,40162
4,17	104,9	1,2603	1,68774
5,45	125,2	1,3480	2,14093
	C) für $NaClO_4$ - Lösungen		
1,04	78,0	1,0724	1,06111
1,68	78,9	1,1169	1,11647
2,32	81,0	1,1611	1,19594
2,98	84,3	1,2113	1,29535
3,75	90,2	1,2655	1,44803
5,12	107,7	1,3671	1,86770
	D) für $NaNO_3$ - Lösungen		
1,96	83,0	1,0770	1,13397
2,47	86,2	1,1230	1,22799
3,03	89,8	1,1522	1,31254
4,02	98,6	1,2038	1,50570
5,04	109,4	1,2553	1,74210

c	τ	$d\lambda$	η_r
	E) für NaJ - Lösungen		
0,34	77,4	1,0300	1,01131
0,86	75,0	1,0873	1,03447
2,14	73,3	1,2238	1,13795
3,34	73,9	1,3529	1,26829
	F) für KCl - Lösungen		
0,78	78,0	1,0293	1,01846
1,66	76,5	1,0677	1,03614
2,43	75,9	1,1015	1,06126
3,28	76,5	1,1370	1,10267
	G) für $KClO_3$ - Lösungen		
0,09	79,0	1,0085	1,00266
0,18	78,6	1,0077	1,00412
0,31	77,9	1,0166	1,00460
	H) für KNO_3 - Lösungen		
0,53	76,5	1,0240	0,99373
1,14	75,0	1,0608	1,00926
1,64	74,0	1,0917	1,02481
2,07	73,7	1,1148	1,04225
	I) für KJ - Lösungen		
0,93	70,6	1,1021	0,98634
1,92	64,6	1,2168	0,99715
3,71	59,7	1,4245	1,07881
4,92	59,6	1,5618	1,18081

Tabelle V

Es ergibt sich bei 40° C

c	τ	$d\cdot\lambda$	η_r	η_m	η_a	$\sqrt{c}$	$(\eta_r-1)/\sqrt{c}$	$(\eta_a-1)/\sqrt{c}$	η_a/d
			A) für NaCl - Lösungen						
.30	78,9	1,0431	1,12988	0,7563	0,7381	1,14	0,1139	-0,2297	0,7068
.10	83,1	1,0722	1,22323	0,8188	0,7991	1,45	0,1539	-0,1393	0,7445
.05	89,3	1,1066	1,35590	0,9076	0,8858	1,74	0,2045	-0,0653	0,7996
.75	94,9	1,1318	1,47457	0,9878	0,9633	1,94	0,2459	-0,0189	0,8502
.14	110,3	1,1813	1,78881	1,1974	1,1686	2,27	0,3475	0,0743	0,9882
			B) für $NaClO_3$- Lösungen						
.74	74,8	1,0396	1,06686	0,7141	0,6970	0,86	0,0778	-0,3567	0,6697
.56	77,6	1,0958	1,16665	0,7809	0,7622	1,24	0,0344	-0,1918	0,6948
.41	81,6	1,1508	1,28920	0,8629	0,8422	1,55	0,1866	-0,1016	0,7311
.06	85,9	1,1918	1,40549	0,9408	0,9182	1,75	0,2317	-0,0468	0,7696
.17	97,0	1,2656	1,68538	1,1281	1,1010	2,04	0,3360	0,0495	0,8691
.45	114,5	1,3443	2,11315	1,4145	1,3805	2,33	0,4777	0,1629	1,0260
			C) für $NaClO_4$- Lösungen						
.04	72,9	1,0703	1,07117	0,7170	0,6998	1,02	0,0698	-0,2943	0,6531
.68	73,5	1,1145	1,12459	0,7528	0,7347	1,30	0,0958	-0,2046	0,6585
.32	75,4	1,1611	1,20197	0,8045	0,7852	1,52	0,1329	-0,1410	0,6756
.98	78,6	1,2083	1,30385	0,8727	0,8518	1,73	0,1757	-0,0857	0,7043
.74	84,0	1,2621	1,45547	0,9742	0,9508	1,94	0,2348	-0,0254	0,7526
.12	99,4	1,3634	1,86054	1,2454	1,2155	2,26	0,3808	0,0952	0,8907
			D) für $NaNO_3$- Lösungen						
.56	77,5	1,0748	1,14356	0,7655	0,7471	1,25	0,1149	-0,2025	0,6943
.47	80,6	1,1204	1,23976	0,8298	0,8099	1,57	0,1527	-0,1209	0,7221
.03	83,8	1,1497	1,32269	0,8854	0,8641	1,74	0,1855	-0,0781	0,7508
.02	91,7	1,2010	1,51197	1,0121	0,9878	2,01	0,2554	-0,0061	0,8217
.04	101,1	1,2521	1,73788	1,1633	1,1354	2,25	0,3279	0,0602	0,9059
			E) für NaJ - Lösungen						
.34	71,8	1,0288	1,01411	0,6788	0,6625	0,58	0,0243	-0,5788	0,6432
.86	70,0	1,0854	1,04308	0,6982	0,6814	0,93	0,0463	-0,3435	0,6271
.14	68,5	1,2205	1,14777	0,7683	0,7498	1,46	0,1012	-0,1714	0,6243
.34	69,5	1,3501	1,28819	0,8623	0,8416	1,83	0,1575	-0,0867	0,6233
			F) für KCl - Lösungen						
.78	73,1	1,0278	1,02692	0,6874	0,6709	0,88	0,0306	-0,3739	0,6520
.66	71,8	1,0658	1,05058	0,7032	0,6863	1,29	0,0392	-0,2435	0,6432
.43	71,5	1,0998	1,07957	0,7226	0,7053	1,56	0,0510	-0,1890	0,6406
.26	72,1	1,1343	1,12199	0,7510	0,7330	1,81	0,0674	-0,1474	0,6455
			G) für $KClO_3$- Lösungen						
.09	73,3	0,9990	1,00531	0,6729	0,6568	0,30	0,0180	-1,1477	0,6567
.18	72,9	1,0065	1,00664	0,6738	0,6576	0,42	0,0158	-0,8152	0,6526
.31	72,3	1,0149	1,00737	0,6743	0,6582	0,56	0,0132	-0,6104	0,6478
			H) für KNO_3- Lösungen						
.53	71,2	1,0222	0,99918	0,6688	0,6528	0,73	-0,0011	-0,4769	0,6378
.14	70,3	1,0592	1,02154	0,6838	0,6674	1,07	0,0201	-0,3115	0,6293
.64	69,6	1,0898	1,04132	0,6970	0,6803	1,28	0,0323	-0,2497	0,6235
.07	69.3	1,1128	1,05872	0,7087	0,6917	1,44	0,0408	-0,2143	0,6204
			I) für KJ - Lösungen						
93	66,3	1,1001	1,00132	0,6703	0,6542	0,96	0,0014	-0,3001	0,5940
92	61,1	1,2139	1,01825	0,6816	0,6652	1,38	0,0132	-0,2421	0,5475
71	57,1	1,4213	1,11417	0,7458	0,7279	1,93	0,0592	-0,1413	0,5117
92	57,1	1,5578	1,22104	0,8174	0,7977	2,22	0,0999	-0,0912	0,5117

Tabelle VI

Es ergibt sich bei 52°C:

c	τ	$d-\lambda$	η_r	η_a	$\sqrt{c}$	$(\eta_r-1)/\sqrt{c}$	$(\eta_a-1)/\sqrt{c}$
		A) für NaCl - Lösungen					
1,30	67,8	1,0388	1,12978	0,6010	1,14	0,1139	-0,3500
2,10	71,3	1,0674	1,22081	0,6495	1,45	0,1523	-0,2417
3,05	76,3	1,1012	1,34779	0,7170	1,74	0,1999	-0,1620
3,75	80,8	1,1259	1,45930	0,7763	1,94	0,2368	-0,1153
5,14	91,9	1,1755	1,73289	0,9219	2,27	0,3229	-0,0344
		B) für $NaClO_3$ - Lösungen					
0,74	65,0	1,0345	1,07864	0,5738	0,86	0,0914	-0,4956
1,56	66,9	1,0894	1,16909	0,6219	1,24	0,1364	-0,3049
2,41	69,9	1,1444	1,28316	0,6826	1,55	0,1827	-0,2044
4,17	82,4	1,2588	1,66386	0,8851	2,04	0,3254	-0,0562
5,45	95,7	1,3354	2,05001	1,0906	2,33	0,4506	0,0388
		C) für $NaClO_4$ - Lösungen					
1,04	63,3	1,0653	1,08170	0,5755	1,02	0,0801	-0,4162
1,68	64,1	1,1087	1,14000	0,6065	1,30	0,1077	-0,3034
2,52	65,5	1,1546	1,21313	0,6454	1,52	0,1402	-0,2328
2,98	68,1	1,2009	1,31186	0,6979	1,73	0,1803	-0,1746
3,74	72,1	1,2538	1,45009	0,7714	1,94	0,2320	-0,1181
5,12	83,9	1,3546	1,82308	0,9698	2,26	0,3642	-0,0133
		D) für $NaNO_3$ - Lösungen					
1,56	66,9	1,0698	1,14845	0,6108	1,25	0,1185	-0,3114
2,17	69,7	1,1140	1,24552	0,6626	1,57	0,1564	-0,2146
3,03	74,4	1,1429	1,32733	0,7061	1,74	0,1881	-0,1689
4,02	78,2	1,1946	1,49852	0,7972	2,00	0,2486	-0,1011
5,04	85,7	1,2449	1,71140	0,9105	2,25	0,3161	-0,0398
		E) für NaJ - Lösungen					
0,34	62,2	1,0255	1,02320	0,5443	0,58	0,0400	-0,7856
0,86	61,2	1,0808	1,06103	0,5645	0,93	0,0656	-0,4683
2,14	60,2	1,2118	1,17019	0,6225	1,46	0,1165	-0,2585
3,34	60,9	1,3429	1,31188	0,6979	1,83	0,1704	-0,1651
		F) für KCl - Lösungen					
0,78	63,4	1,0239	1,04131	0,5540	0,88	0,0469	-0,5068
1,66	63,1	1,0616	1,07454	0,5717	1,29	0,0577	-0,3320
2,43	63,0	1,0958	1,10740	0,5891	1,56	0,0688	-0,2634
3,28	63,9	1,1308	1,15910	0,6166	1,81	0,0879	-0,2118
		G) für $KClO_3$ - Lösungen					
0,09	63,2	0,9958	1,00953	0,5370	0,30	0,0313	+1,5433
0,18	62,9	1,0028	1,01180	0,5382	0,42	0,0279	-1,0995
0.31	62,6	1,0108	1,01421	0,5395	0,56	0,0252	-0,8223
		H) für KNO_3- Lösungen					
0,53	62,2	1,0178	1,01551	0,5403	0,73	0,0212	-0,6297
1,14	61,3	1,0511	1,03356	0,5499	1,07	0,0314	-0,4207
1,64	61,4	1,0858	1,06855	0,5685	1,28	0,0536	-0,3371
2,07	61,5	1,1078	1,09287	0,5814	1,44	0,0645	-0,2907
		I) für KJ - Lösungen					
0,93	58,5	1,0954	1,02704	0,5464	0,96	0,0281	-0,4725
1,92	54,9	1,2070	1,06198	0,5650	1,38	0,0449	-0,3152
3,71	52,1	1,4138	1,18157	0,6286	1,93	0,0941	-0,1924
4,92	52,4	1,5485	1,30035	0,6918	2,22	0,1353	-0,1388

Tabelle VII

Es ergibt sich bei 65°C:

c	τ	$d-\lambda$	η_r
	A) für NaCl - Lösungen		
1,30	59,7	1,0338	1,12933
2,10	62,6	1,0622	1,21672
3,05	66,2	1,0956	1,32715
3,75	70,0	1,1198	1,43428
5,14	78,7	1,1693	1,68388
	B) für $NaClO_3$ - Lösungen		
0,74	57,6	1,0291	1,08465
1,56	59,0	1,0825	1,16866
2,41	61,5	1,1375	1,28007
3,06	64,2	1,1789	1,38491
4,17	71,2	1,2516	1,63063
5,45	81,6	1,3256	1,97930
	C) für $NaClO_4$ - Lösungen		
1,04	56,1	1,0599	1,08802
1,68	56,6	1,1011	1,14039
2,32	57,5	1,1473	1,20713
2,98	59,9	1,1927	1,30727
3,75	63,2	1,2452	1,44001
5,12	72,1	1,3448	1,77420

c	τ	$d-\lambda$	η_r
	D) für $NaNO_3$ - Lösungen		
1,56	58,5	1,0645	1,13949
2,47	61,2	1,1072	1,23990
3,03	63,2	1,1360	1,31372
4,02	68,4	1,1875	1,48627
5,04	74,0	1,2368	1,67471
	E) für KCl - Lösungen		
0,78	55,9	1,0203	1,04364
1,66	56,2	1,0568	1,08677
2,43	56,4	1,0913	1,12724
3,28	57,3	1,1263	1,18194
	F) $KClO_3$ - Lösungen		
0,09	55,4	0,9923	1,00590
0,18	55,4	0,9991	1,01318
0,31	55,5	1,0065	1,02142
	G) für KNO_3 - Lösungen		
0,53	54,9	1,0131	1,01773
1,14	54,8	1,0507	1,05358
1,64	55,0	1,0812	1,08812
2,07	55,2	1,1025	1,11359

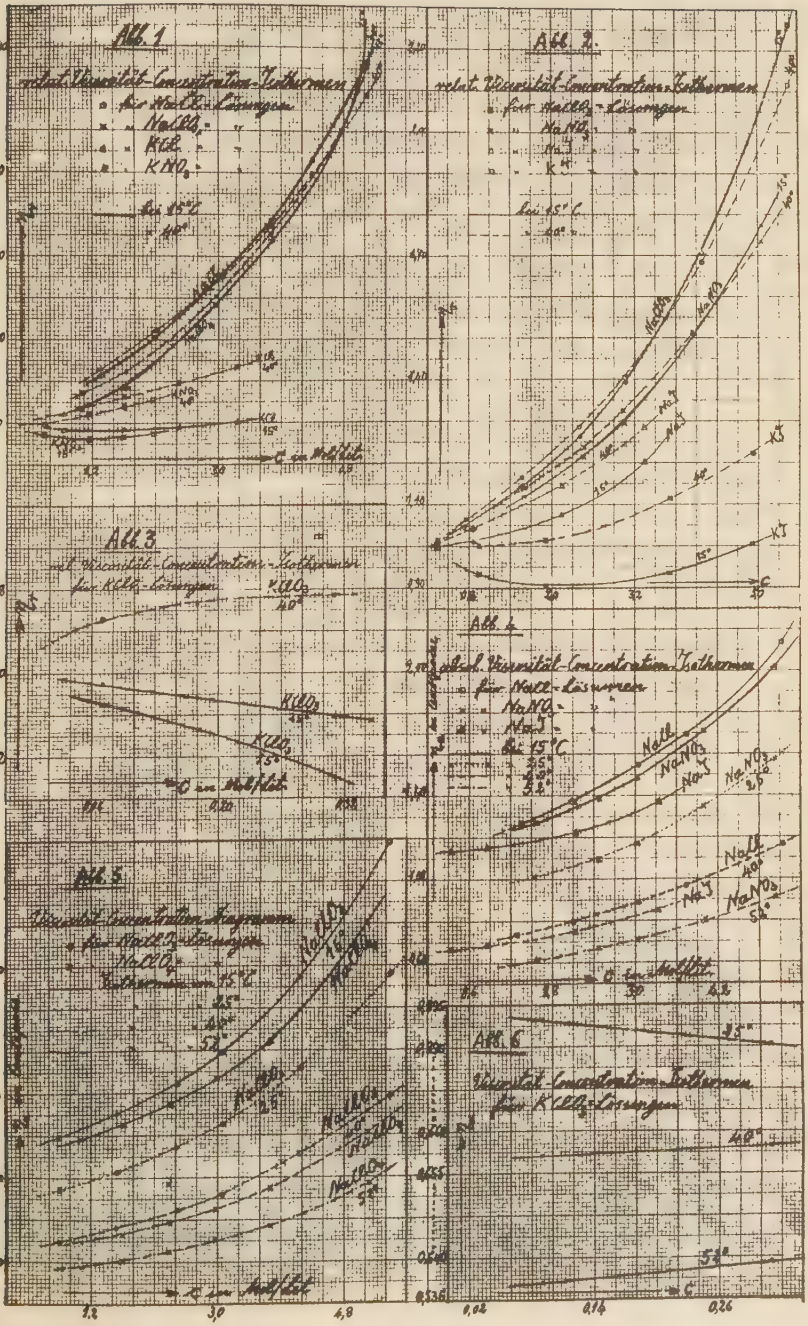


Abb. 1
Abb. 2
Abb. 3
Abb. 4
Abb. 5
Abb. 6

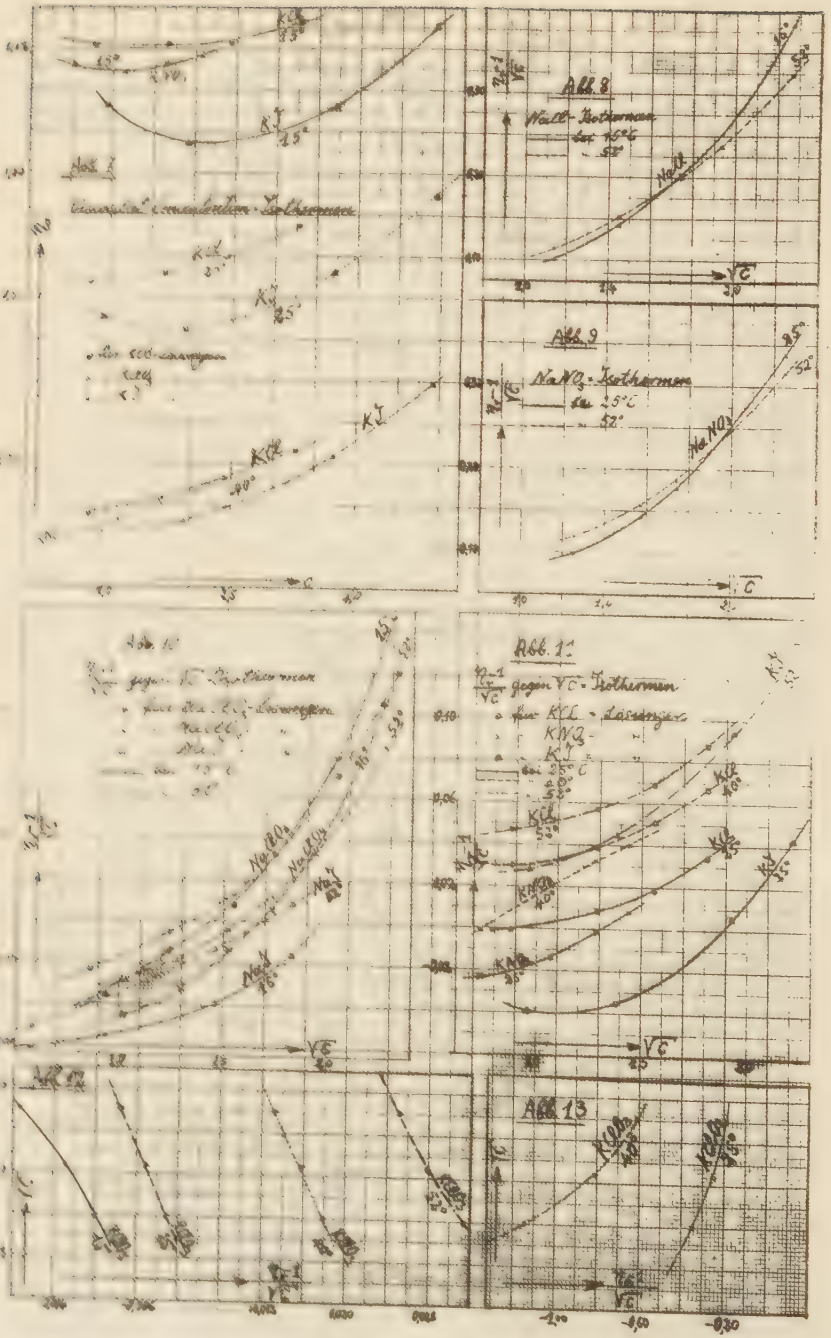


Abb. 8
Abb. 9
Abb. 13

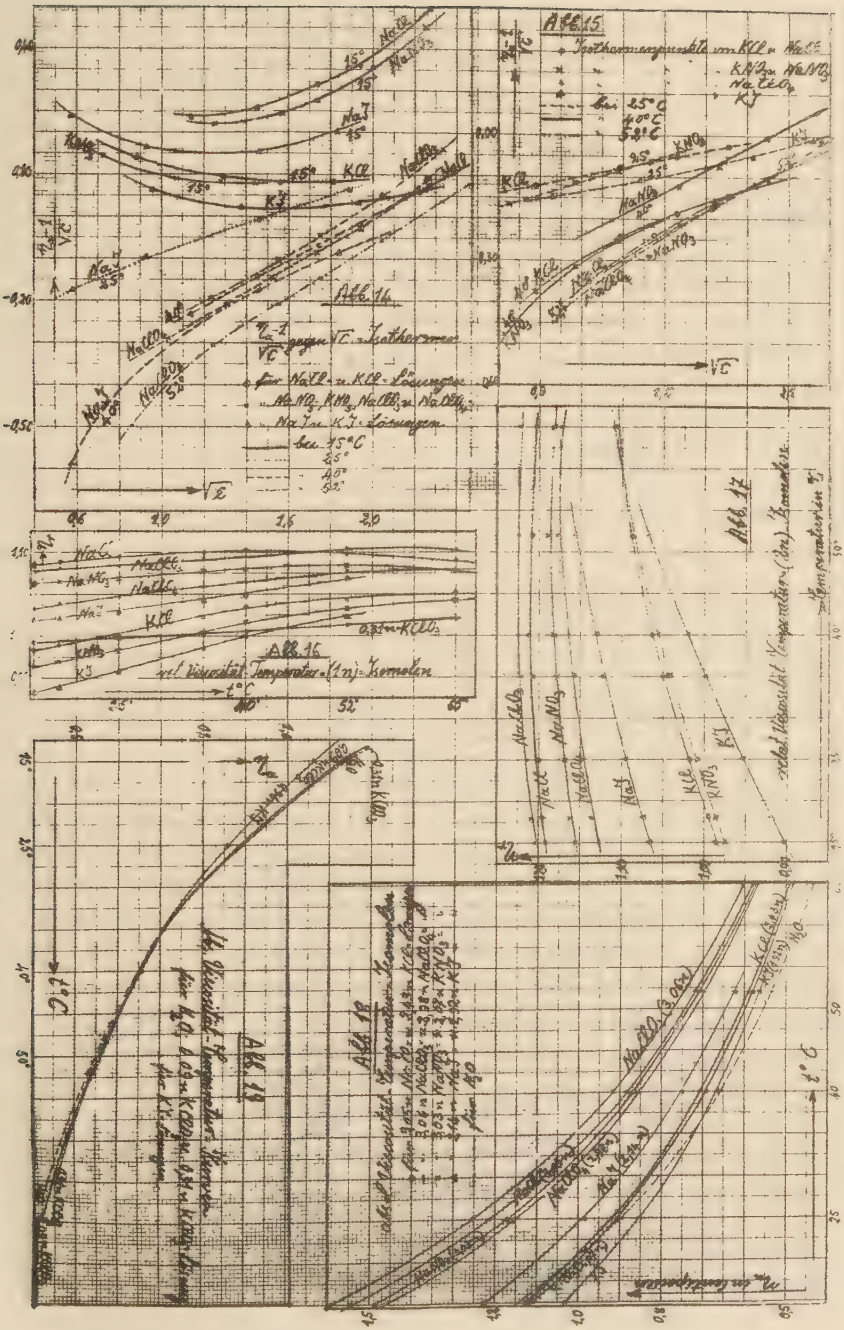


Abb. 14
Abb. 15
Abb. 16
Abb. 17
Abb. 18
Abb. 19

LEBENSLAUF.

Am 25. Juni 1899 wurde ich in Eretria (Euböa, Griechenland) als Sohn des Gutsbesitzers Panagiotis Théodorou und seiner Ehefrau Mata, geb. Maggou, geboren. Nach der ordnungsmäßigen Schulung im Gymnasium zu Chalkis legte ich am 25. Juni 1916 die Maturitätsprüfung ab. Danach ließ ich mich an der Universität Athen einschreiben und erlangte am 24. Juni 1920 das Diplom der Naturwissenschaften. Im Jahre 1922 kam ich zum erstenmal nach Deutschland und besuchte die Universität Leipzig. Zwei Jahre später fuhr ich nach Griechenland zurück und trat in den Dienst des griechischen Kultusministeriums ein, in dem ich die Stellung eines Gymnasialprofessors erhielt.

Im Oktober 1930 wurde ich vom griechischen Staat zum weiteren Studium der Physik, physikalischen Chemie und Pädagogik nach Westeuropa geschickt. Somit kam ich wieder nach Deutschland und besuchte nacheinander während der folgenden drei Jahre (1930 bis 1933) die Universitäten München, Göttingen und Berlin.

Nach Ablauf dieses Stipendiums kehrte ich wieder heim und beschäftigte mich neben meiner Lehrtätigkeit mit der Verfassung des Buches „Ἐπιτομή τῆς νεωτέρας φυσικῆς„ (d. h. Grundriß der modernen Physik). Nach der Veröffentlichung des genannten Buches ist es mir vom griechischen Kultusministerium genehmigt worden, zum Zwecke der Durchführung einer Dissertationsarbeit wieder nach Deutschland zu kommen.

Demnach schrieb ich mich seit Anfang des Wintersemesters 1937/38 an der Universität München ein und arbeitete seitdem im physikalischen Institut der Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach zur Durchführung der mir erteilten Dissertation über „Viskosität wässeriger Elektrolytlösungen als Funktion der Konzentration und der Temperatur".